

貝の歯を構成する磁鉄鉱とその関連化合物のマイクロ XAFS 分析

沼子 千弥 ^a、廣井 裕介 ^a、早川 慎二郎 ^b、張 利広 ^b、寺田 靖子 ^c

^a 徳島大学 総合科学部, ^b 広島大学大学院工学研究科, ^c 高輝度光科学研究センター

背景 日本の海岸、特に岩礁帯（潮間帯）に普遍的に生息しているヒザラガイ類 (Fig. 1) は、8 枚殻板を持つユニークな外観と共に、磁鉄鉱 (Fe_3O_4) を主成分とした歯舌を形成することでも知られている [1]。磁鉄鉱のような重金属を含む磁性材料を生体組織の主成分として形成する生物はヒザラガイ類の他にはなく、磁鉄鉱を形成する理由や海水中の濃度の低い鉄を特異的に回収しスピネル構造を持つ磁鉄鉱を形成するメカニズムに興味を持たれている。特に、ヒザラガイなどの軟体動物の摂餌器官である歯舌には、形成されてから実際に摂餌に利用されるまでの全ての歯が成熟過程に沿って並んでいるため、1 個体の歯舌試料を用いるだけで歯が完成してゆくまでの全プロセスを直接的に観察することが可能であり、生体硬組織形成メカニズムの研究材料として格好のモデルとなっている。

しかし、ヒザラガイの歯の大きさは約 $500 \times 200 \mu\text{m}^2$ と微小なため、歯の組織構造に対応させながら試料に含まれる鉄の価数変化や歯の形成に関わる鉄化合物の化学形の情報を得ることが困難であった。特に生体内で試料が形成されたその場の状況を保存したまま構成成分についての情報を得るために、試料の前処理や分析手法そのものにより組織中に共存する水や有機物などの状態を変化させることのない非破壊状態分析法の導入が要求されていた。

そこで本研究では、ヒザラガイの歯の内部に含まれる構成成分の同定とその 2 次元分布、そして歯の成熟に伴うそれらの変化のプロセスを調べるために、 $6 \mu\text{m}\phi$ に集光されたシンクロトロン放射光 (SR) をプローブとする微小部蛍光 X 線分析 ($\mu\text{-XRF}$) および微小部蛍光 XAFS 分析 ($\mu\text{-XAFS}$) を適用し、試料の組織構造に 1 : 1 対応した非破壊状態分析を行うことを試みた。

実験 現在日本近海には約 100 種類のヒザラガイ

類が生息している。その中で最も一般的なタイプのものから、潮間帯の岩石に付着した藻類などを食物とするヒザラガイ (*Acanthopleura japonica*) と転石の陰に隠れていて浅瀬に棲息する小型の昆虫や動物を捕食するババカセ (*Placiphorella japonica*) の 2 種類のヒザラガイの歯舌を測定試料とした。歯舌は樹脂包埋し、研磨により縦断方向の薄片に成形した (Photo. 1)。

$\mu\text{-XRF}$ および $\mu\text{-XAFS}$ 測定は SPring-8 の BL37XU にて X 線分光顕微鏡を用いて行った [2]。10keV に単色化したアンジュレータ光を K-B ミラーを用いた集光系により試料上で $6 \mu\text{m}\phi$ に絞り入射し、X-Y ステージで試料を走査しながら試料からの蛍光 X 線を SDD で検出することにより、試料の特定の場所に対する $\mu\text{-XRF}$ 測定および 2 次元元素マッピングを行った。入射 X 線強度はイオンチェンバーで検出した。測定は空気雰囲気下常温常圧で行った。また同じシステムで、7.175keV と 7.111keV の入射 X 線エネルギーで励起した際の試料からの Fe- $\text{K}\alpha$ 線の強度をモニターすることにより、試料に含まれる鉄の化学状態別のマッピングを行った。

結果と考察

ヒザラガイの歯舌の成熟初期の薄片 (Photo. 1) に対して 10keV の入射 X 線を用いてマッピングを行い Ca $\text{K}\alpha$ と Fe $\text{K}\alpha$ の強度を 2 次元プロットしたものをそれぞれ Fig. 1 に示す。薄片は図中で左から右に向かって成熟する方向に並んでおり、左側の未成熟な歯は軟らかいので樹脂の硬化圧により変形が著しいが、成熟するに従い硬度が高くなり通常の歯の形状を維持している様子が観察された。この形成初期の歯は有機質のキチンをマトリクスとしているが、10keV の励起 X 線による XRF 測定により金属元素として鉄とカルシウムが主要構成元素であることが明

らかになったため、この2元素に注目してマッピングを行った。その結果、ヒザラガイの場合には歯の内部でFeは摂餌面に、Caは背中側にそれぞれ集中して分布していること、またCaの濃度は図の4本の歯の中であまり変化がみられなかったがFeの濃度は急激に増加していることが明らかとなり、摂餌面のFeと背面のCaは独立した濃集機構が存在することが推察された。

また、ヒザラガイとババガセの間で歯の内部のFeの分布を比較したところ、ヒザラガイのFeが摂餌面のみに濃集されているのに対しババガセではより広い範囲に分布しており、Ca濃集部とFe濃集部の境界もヒザラガイほど明瞭ではなかった(Fig. 2)。このことより、ヒザラガイの種類により構成成分の分布には差があることが示唆された。

さらにヒザラガイの歯舌に対して7.175keVと7.111keVの2種類のエネルギーのX線を用いて選択励起マッピングを行った結果、主として磁鉄鉱のみが選択的に励起されることが考えられる7.111keVと全ての鉄化合物が励起される7.175keVではマッピングの結果に差があることが分かった(Fig. 3)。特に歯冠部と基底膜の境界の領域(図中矢印で示してある部分)では7.175keVでは強度の比較的高い部分が見られるのに対して7.111keVではそこから蛍光X線が検出されていない。これらの結果より境界領域に存在する鉄化合物は磁鉄鉱ではなくより高い価数の3価の鉄を含む化合物であることが推察された。そして、一つの歯の内部で異なる化学形を持った鉄化合物が分布を変えて共存していることも明らかとなった。

参考文献

- [1] H.A. Lowenstam and S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford University Press (1989).
- [2] S. Hayakawa, N. Ikuta, M. Suzuki, M. Wakatsuki and T. Hirokawa, *J. Synchrotron Rad.* 8, 328-330 (2001)

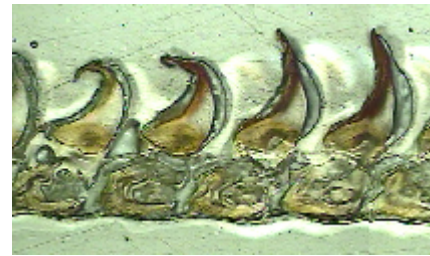


Photo. 1 ヒザラガイの成熟初期の歯舌の薄片

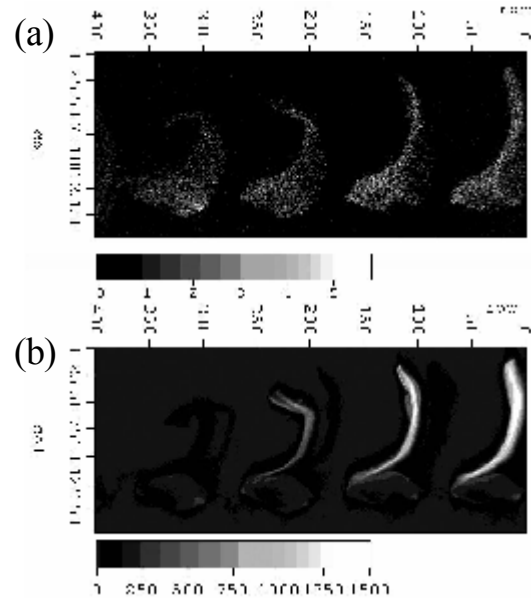


Fig. 1 X線顕微鏡を用いたヒザラガイの歯舌の薄片に対する2次元元素マッピング (入射X線:10.00keV)
(a) Ca K-α, (b) Fe K-α

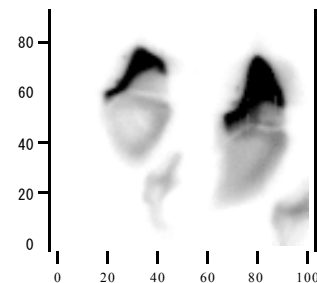


Fig. 2 X線顕微鏡を用いたババガセの歯舌の薄片に対するFeの2次元マッピング (入射X線:7.118keV)

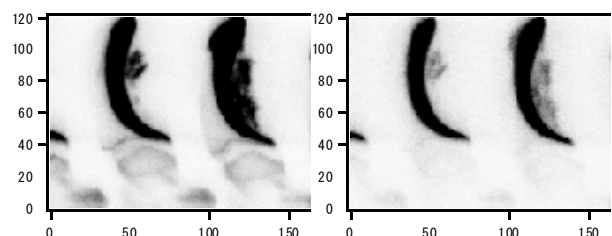


Fig. 3 ヒザラガイの歯舌に含まれる鉄の選択励起マッピング
励起エネルギー (a) 7.175keV, (b) 7.111keV